

Abstract of CN1058382

This invention relates to a process for synthesizing a high-Si zeolite containing rare-earth in the absence of amine. Sodium silicate, aluminium phosphate and inorganic acid are used as raw materials and REY or REHY zeolite as seed crystal, which constitute a colloidal system. Its technological steps include crystallizing for 12-60 hours at the temp. of 130-200 deg.C., filter, washing and drying. The resultant zeolite has the X-ray diffraction spectrum of and the pore canal narrower than that of ZSM-5 zeolites, so adapting all the area where ZSM-5 zeolite is used, such as the assistant of cracking catalyst to increase octane number of gasoline while to keep higher yield rate. It has better stability of activity.



〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕 申请号 90104732.5

〔51〕 Int.Cl⁵
C01B 33/34

〔43〕 公开日 1992 年 2 月 5 日

〔22〕 申请日 90.7.23

〔71〕 申请人 中国石油化工总公司石油化工科学研究院

地址 100083 北京市海淀区学院路 18 号

〔72〕 发明人 付 维 舒兴田 祝惠华 何鸣元

说明书页数: 16

附图页数:

〔54〕 发明名称 含稀土五元环结构高硅沸石的制备方法

〔57〕 摘要

一种无胺存在下合成含稀土的高硅沸石的方法: 以水玻璃、磷酸铝和无机酸为原料以及 REY 或 REHY 沸石为晶种组成的胶体体系在 130~200℃ 下晶化 12~60 小时, 过滤, 洗涤, 干燥。该沸石具有 ZSM-5 沸石族 X 光衍射谱图, 其孔道较 ZSM-5 沸石狭窄, 可适用于 ZSM-5 沸石应用的领域, 如用作裂化催化剂的助剂可以在提高汽油辛烷值的同时仍保持较高的汽油收率, 并且该沸石具有良好的活性稳定性。

(BJ) 第1456号

<17>

1、一种合成具有ZSM—5沸石族X光衍射谱图的五元环结构高硅沸石的方法，其特征在于以含(以氧化物计)稀土2~23重% 和钠低于5.0重% 的REY或REHY沸石为晶种，晶种均匀分散在由水玻璃、铝盐或铝酸盐以及无机酸组成的体系中，晶种中所含氧化铝与其余组分所含氧化铝的重量比为0.05~3.0，其余各组分用量与无胺合在ZSM—5沸石的常规方法中各相应组分用量相同，上述反应体系在130~200℃下静止晶化12~60小时，过滤，洗涤，干燥，即可。

2、按照权利要求1所述的方法，其特征在于所说的铝盐为硫酸铝，硝酸铝，氯化铝或磷酸铝，所说的铝酸盐为偏铝酸钠。

3、一种合成具有ZSM—5沸石族X光衍射谱图的五元环结构高硅沸石的方法，其特征在于以含(以氧化物重量计)稀土2~23重% 和钠低于5.0重% 的REY或REHY沸石为晶种，晶种均匀分散在由水玻璃、磷酸铝和无机酸组成的胶体体系中，晶种所含氧化铝与胶体体系所含氧化铝的重量比为0.05~3.0，上述反应体系在130~200℃下静止晶化12~60小时，然后过滤，洗涤，干燥，即可。

4、按照权利要求3所述的方法，其特征在于所说的胶体体系中(摩尔比) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30\sim120$ ， $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=2\sim15$ ， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=20\sim100$ ， $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=0.1\sim20$ ，无机酸的用量以使反应体系成胶体状态为宜。

5、按照权利要求3所述的方法，其特征在于所说的磷酸铝是胶状磷酸铝。

6、按照权利要求5所述的方法，其特征在于所说的胶状磷酸铝由拟薄水铝石和磷酸水溶液按氧化铝： H_3PO_4 ： H_2O = 1：1~4：1~20的重量比混合均匀而得。

7、按照权利要求4所述的方法，其特征在于无机酸的用量以使反应体系的PH值为10~12为宜。

8、按照权利要求6所述的方法，其特征在于拟薄水铝石和磷酸水溶液按氧化铝： H_3PO_4 ： H_2O 为1：1.5~2.5：2~10的重量比混合均匀。

含稀土五元环结构高硅沸石的制备方法

本发明涉及一种含稀土的五元环结构高硅沸石的制备方法，具体地说是涉及一种具有ZSM—5沸石族X光衍射谱图的、含稀土的五元环结构高硅沸石的不使用有机胺的制备方法。

七十年代初，由美国Mobil公司发明的ZSM—5沸石（USP 3702886）具有独特的孔道结构，被广泛地用于烷基化、异构化、歧化、催化裂化、催化脱蜡以及由甲醇合成汽油等反应过程中。早期合成ZSM—5沸石是使用有机胺作为模板剂，由于有机胺价格高，并且有毒，所以人们在使用它合成ZSM—5沸石的同时，也对不使用有机胺的ZSM—5沸石合成方法做了大量研究工作。Ger. Offen. 2,643,929(1977)中使用异丙醇等醇类代替有机胺合成ZSM—5沸石。USP4,175,114(1979)中用 NH_4OH 和乙醇替代有机胺来制备ZSM—5沸石。EP111,748(1984)中报道了使用水玻璃、磷酸铝和磷酸合成ZSM—5沸石。CN85100463中以水玻璃、无机铝盐和无机酸为原料合成ZSM—5沸石。

另一方面人们对各种金属离子及其化合物引入沸石中改变其吸附或催化性能做了广泛的探索，USP4,374,294(1981)中报道了磷和稀土沉积在ZSM—5沸石中可改善其对二甲苯异构化催化反应的对位产物的选择性。NaY沸石交换上 RE^{3+} 离子，可使其活性

和稳定性都得到显著提高。但对ZSM-5沸石而言，骨架硅铝比高，并且有独特的孔道结构，用离子交换的方法引入的稀土离子很有限。

在现有技术的基础上，本发明的目的是提供一种无有机胺存在的情况下合成含稀土的ZSM-5沸石族五元环结构高硅沸石的方法。

本发明提供的含稀土的五元环结构高硅沸石的制备方法为：

以含(以氧化物计)稀土2~23重% 和钠低于5.0重% 的REY 或REHY沸石为晶种，晶种均匀分散在由水玻璃、铝盐或铝酸盐以及无机酸组成的体系中，晶种中所含氧化铝与其余组分所含氧化铝的重量比为0.05~3.0，其余各组分用量与无胺合成ZSM-5沸石的常规方法中各相应组分用量相同，上述反应体系在130~200℃下静止晶化12~60小时，过滤，洗涤，干燥即可。

所说的铝盐可以是硫酸铝、氯化铝、硝酸铝或磷酸铝，最好是磷酸铝。铝酸盐可以是偏铝酸钠。

本发明所提供的制备方法最好是：

以含(以氧化物计)稀土2~23重% 和钠低于5.0重% REY或REHY沸石为晶种，晶种均匀分散在由水玻璃、磷酸铝和无机酸组成的胶体体系中，晶种所含氧化铝与胶体体系所含氧化铝的重量比为0.05~3.0，上述反应体系在130~200℃静止晶化12~60小时，过滤，洗涤，干燥，即可。

所说的晶种REY和REHY沸石可以用REY和REHY沸石的常规制备方法制得，例如可用以下方法制得：

(1) 制备REY沸石

将NaY沸石与氯化稀土溶液按沸石(干基): $\text{RECl}_3 : \text{H}_2\text{O}$ 为1 : 0.01 ~ 1.0 : 10 ~ 100, 最好是1 : 0.1 ~ 0.4 : 20 ~ 50的重量比混合均匀, 在50 ~ 150℃, 最好80 ~ 120℃下进行0.2 ~ 2.0小时的离子交换反应, 过滤, 滤饼在400 ~ 600℃下焙烧0.5 ~ 4.0小时, 焙烧后的沸石可按上述方法再进行一次离子交换反应、过滤和焙烧过程, 即可。

(2) 制备REHY沸石

将NaY沸石与硫酸铵溶液按沸石(干基) : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}$ 为1 : 0.2 ~ 4.0 : 10 ~ 40, 最好1 : 0.8 ~ 2.0 : 20 ~ 30的重量比混合均匀, 在50 ~ 150℃, 最好80 ~ 120℃下进行0.2 ~ 2.0小时的离子交换反应, 过滤, 上述离子交换反应和过滤过程可重复1 ~ 2次, 滤饼在流动干空气中400 ~ 600℃下焙烧0.5 ~ 4.0小时。焙烧后的沸石与氯化稀土溶液按沸石(干基) : $\text{RECl}_3 : \text{H}_2\text{O}$ 为1 : 0.05 ~ 1.0 : 10 ~ 100, 最好1 : 0.2 ~ 0.8 : 20 ~ 50的重量比混合均匀, 在50 ~ 150℃, 最好80 ~ 120℃下进行0.2 ~ 2.0小时的离子交换反应, 过滤, 滤饼在400 ~ 600℃下焙烧0.5 ~ 4.0小时, 即可。

所说的由水玻璃、磷酸铝和无机酸组成的胶体体系中最好是(摩尔比) $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 为30 ~ 120, $\text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 为2 ~ 15, $\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ 为20 ~ 100, $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 为0.1 ~ 20。磷酸铝可以是 AlPO_4 , $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$, 最好是胶状磷酸铝。无机酸可以是磷酸、硫酸或盐酸。无机酸的用量以使其反应体系成胶体状态为宜, 最好是使其体系的PH值为10 ~ 12为宜。

上述胶状磷酸铝可以由拟薄水铝石与磷酸水溶液, 按氧化铝

: H_3PO_4 : H_2O 为 $1:1 \sim 4:1 \sim 20$, 最好 $1:1.5 \sim 2.5:2 \sim 10$ 的重量比混合均匀而得, 最好是在室温下放置24小时后再使用。

采用本发明提供的方法制备出的高硅沸石可以含稀土 RE_2O_3 / Al_2O_3 (摩尔比) $0.01 \sim 0.5$, 硅铝比 SiO_2 / Al_2O_3 (摩尔比) 为 $20 \sim 100$ 。

用本发明方法制备出的高硅沸石具有ZSM—5沸石族的X 光衍射谱图, 见表1, 表中ZSM—5沸石为南开大学生产的ZSM—5沸石(硅铝比为38, 结晶度为90%)。由表中可看出本发明制备的高硅沸石具有ZSM—5沸石族的五元环晶体结构。该沸石对正己烷和环己烷的吸附量见表2, 从表中可见该沸石具有与ZSM—5沸石相当的正己烷吸附量, 但对环己烷的吸附量明显低于ZSM—5沸石, 故本发明方法制备出的五元环结构高硅沸石的孔道比ZSM—5沸石的孔道要狭窄。

表 1

含稀土的高硅沸石		ZSM--5沸石	
晶面间距 (d)	相对强度 (I/ I ₀)	晶面间距 (d)	相对强度 (I/ I ₀)
11.12	S	11.15	S
9.90	M	10.01	M
7.43	V W	7.43	V W
7.07	V W	7.08	V W
6.70	V W	6.69	V W
6.35	V W	6.35	V W
5.99	V W	6.00	V W
5.70	V W	5.71	V W
5.57	V W	5.57	V W
5.36	V W	5.37	V W
5.14	V W	5.14	V W
5.04	V W	5.03	V W
4.993	V W	4.979	V W
4.610	V W	4.613	V W
4.362	V W	4.357	V W
4.258	V W	4.262	V W
4.083	V W	4.080	V W
4.003	V W	4.005	V W
3.852	V S	3.855	V S

续 表 1

含稀土的高硅沸石		ZSM-5沸石	
晶面间距 (d)	相对强度 (I/ I ₀)	晶面间距 (d)	相对强度 (I/ I ₀)
3.814	S	3.814	S
3.751	M	3.753	W
3.715	M	3.717	M
3.646	W	3.646	W
3.479	V W	3.485	V W
3.440	V W	3.440	V W
3.350	V W	3.354	V W
3.307	V W	3.308	V W
3.242	V W	3.255	V W
3.136	V W	3.139	V W
3.047	V W	3.050	V W
2.992	V W	2.988	V W
2.945	V W	2.943	V W
2.870	V W	2.866	V W
2.734	V W	2.736	V W
2.612	V W	2.610	V W
2.421	V W	2.417	V W
2.400	V W	2.399	V W
2.109	V W	2.110	V W

注：VS、S、M、W和VW分别表示该峰强度是最高峰强度的80
~ 100%、60~80%、40~60%、20~40%和0~20%。

表 2

沸 石	吸附量(毫克/ 克)		正已烷吸附量
	正已烷	环已烷	环已烷吸附量
含稀土的高硅沸石 * ZSM—5 *	102.5	14.8	6.81
	103.5	32.3	3.2

* 均为氢型沸石。

注：环已烷动力学直径为0.61纳米，正已烷动力学直径为0.43纳米，吸附量是由重量吸附仪测得。

用本发明的方法制备的含稀土的高硅沸石适用于ZSM—5沸石所应用的领域，例如用于催化裂化、催化脱蜡、二甲苯异构化、烷基化以及甲醇转化生成烯烃等反应过程中，将其作为烃类催化裂化过程的助催化剂，可以在提高汽油辛烷值的同时仍保持较高的汽油收率，并且该沸石具有良好的活性稳定性。

下面将通过实施例对本发明做进一步说明。

制备REY和REHY沸石：

取NaY沸石(硅铝比为5.0，齐鲁石化公司催化剂厂生产) 100克(干基)，分散在2500克浓度为1重% 的 RECl_3 (包头化工厂生产，含 Ce_2O_3 49重% ， La_2O_3 24重%)溶液中，搅拌下，于90℃下进行30分钟离子交换反应，过滤，滤饼在550℃下焙烧2小时，再次进行上述离子交换、过滤和焙烧过程，即得REY沸石(含 RE_2O_3 19.0重%)。

Na_2O 1.5重% , Al_2O_3 18.5重% 和 SiO_2 61.0重%)记为REY1。

分别以硅铝比为3.2和4.2的NaY沸石为原料, 按上述方法制得含 RE_2O_3 23.0重% , Na_2O 0.8重% , Al_2O_3 25.8重% 和 SiO_2 50.1重% 的REY沸石记为REY2和含 RE_2O_3 19.5重% , Na_2O 0.5重% , Al_2O_3 22.2重% 和 SiO_2 57.8重% 的REY沸石记为REY3。

取100克(干基)NaY(硅铝比5.0)沸石分散在2100克浓度为5重% 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中, 90°C 下进行离子交换反应30分钟, 过滤, 重复离子交换和过滤过程两次, 滤饼在 550°C 流动干空气中焙烧2小时, 焙烧后的样品加到3000克浓度为1.6重% 的 RECl_3 溶液中, 在搅拌下于 90°C 进行离子交换反应30分钟, 过滤, 滤饼在 550°C 下焙烧2小时, 即得含 RE_2O_3 10.0重% , Na_2O 0.6重% , Al_2O_3 20.0重% SiO_2 69.4重% 的REHY沸石。

实 例 1

1. 取60克(干基)拟薄水铝石(山东铝厂生产), 搅拌下均匀分散在375克浓度为30重% 的磷酸水溶液中, 得含 Al_2O_3 14.0重% 的磷酸铝胶体溶液, 室温下放置备用。

2. 取2.6克含 RE_2O_3 19.5重% 的REY3沸石, 加入195克水玻璃(长岭炼油化工厂生产, 含 Na_2O 3.7重% , SiO_2 11.7重%)中, 搅拌均匀, 加入51.7克含 Al_2O_3 1.5重% 的磷酸铝胶体溶液(将第1步所得物加水稀释至含 Al_2O_3 1.5重%), 用浓度为23重% 的 H_3PO_4 溶液调溶液的PH值为11, 使其形成凝胶状态, 此体系组成为:

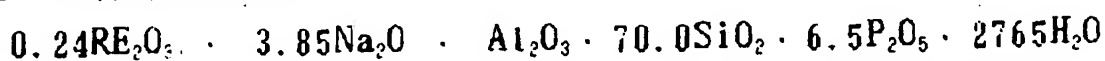
$0.20\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot 3.10\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50.00\text{SiO}_2 \cdot 4.10\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1680\text{H}_2\text{O}$

将此体系在 180°C 静止晶化30小时, 然后冷却、过滤, 水洗至滤液为中性, $110 \sim 120^\circ\text{C}$ 干燥, 即得含 RE_2O_3 1.9重% , 硅铝比为36.4

(摩尔比)和 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比(摩尔比)为0.136的高硅沸石A。

实 例 2

取2克REY1沸石均匀分散在180克水玻璃(齐鲁石化公司催化剂厂生产,含 Na_2O 3.8重%, SiO_2 11.0重%)溶液中,搅拌下加43.7克含 Al_2O_3 1.1重%的磷酸铝胶体(由实例1第1步所得加水稀释而得),慢慢加入浓度为11.0重%的磷酸溶液至体系形成凝胶状态为止,此体系组成为:

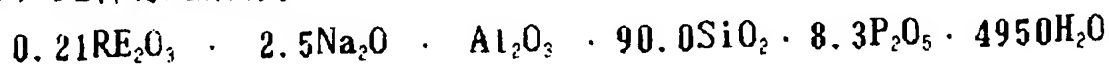


此体系于180℃下晶化26小时,然后冷却,过滤,水洗至滤液为中性,110℃干燥,即得含氧化稀土1.1重%,硅铝比为52.1和 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比为0.109的高硅沸石B。

实 例 3

1. 适量拟薄水铝石加入浓度为30重%的磷酸水溶液中,不断搅拌,得含 Al_2O_3 7.1重%和 PO_4 23.1重%的胶状磷酸铝溶液。

2. 取3克REHY沸石均匀分散于195克水玻璃(与实例1相同)中,搅拌下加入53.2克含氧化铝0.81重%的磷酸铝溶液(加水稀释第1步所得物而得)中,用浓度为3.4重%的磷酸溶液调体系的PH值为10.8,此体系组成为:



该体系在170℃下晶化26小时,然后冷却,过滤,用水洗至滤液中性,120℃干燥,即得含氧化稀土1.8重%,硅铝比为70.4和 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比为0.241的高硅沸石C。

实 例 4

取2.7克含 RE_2O_3 23.0重%的REY2沸石,均匀分散于180克水

玻璃(与实例2相同)溶液中, 搅拌下加入42.1克含 Al_2O_3 0.80重%的磷酸铝胶体溶液(加入稀释实例1第1步所得物而得), 慢慢滴加浓度为10.9重%的 H_3PO_4 溶液至上述混合液形成凝胶为止, 此体系的组成为:

$0.42\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot 7.14\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 99.9\text{SiO}_2 \cdot 8.8\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3980\text{H}_2\text{O}$
上述胶体于 195°C 下晶化13小时, 然后冷却, 过滤, 用水洗涤至滤液为中性, $110\sim 120^\circ\text{C}$ 干燥, 即得含 RE_2O_3 2.2重%, 硅铝比为73.4和 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比0.350的高硅沸石D。

实 例 5

取1克含 RE_2O_3 23.0重%的REY2沸石, 均匀分散于180克水玻璃(与实例2同)溶液中, 搅拌下加入42.1克含氧化铝1.0重%的磷酸铝溶液(实例1第1步所得物加水稀释而得), 用浓度为10.5重%的盐酸溶液调体系的PH值为10.5, 此体系在 170°C 晶化26小时, 然后冷却, 过滤, 用水洗至滤液为中性, 110°C 干燥, 即得含 RE_2O_3 1.0重%, 硅铝比为60.2和 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比为0.114的高硅沸石E。

实 例 6

按实例5的方法制备含 RE_2O_3 0.9重%, 硅铝比为57.9和 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比为0.099的高硅沸石F, 只是用浓度为32.0重%的硫酸溶液调体系的PH值。

实 例 7

取2克REY2沸石分散于200克水玻璃(与实例1相同)中, 加入含氧化铝1.5重%的磷酸铝溶液(实例1第1步所得物加水稀释而成)75.8克, 搅拌均匀, 慢慢加入浓度为5.1重%的磷酸溶液至混合

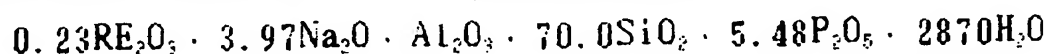
液呈胶态为止，此体系组成为：



此胶态混合液在145℃晶化40小时，然后冷却，过滤，用水洗至滤液为中性，120℃干燥，即得含 RE_2O_3 1.5重%、硅铝比为25.0和 $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比为0.075的高硅沸石G。

实 例 8

取REY(长岭炼油化工厂生产， $\text{RE}_2\text{O}_3=18.0\%$)沸石2克，均匀分散于180克水玻璃(与实例2中水玻璃相同)中，搅拌下加入浓度为3.1重%的硫酸铝溶液52.0克，用浓度为11.3重%的磷酸溶液调体系的PH值为10.5~11，此体系组成为：



上述体系在180℃晶化26小时，然后冷却，过滤，洗至滤液为中性，120℃干燥，即得含稀土1.7重%的高硅沸石H。

用X光衍射法测得沸石H的结晶度为40.3%，样品中混有部分无定形物。由此实施例可见以REY沸石为晶种，将其分散于无胺存在合成ZSM—5沸石常规方法的原料体系中，可以合成出含稀土的高硅沸石。

实 例 9

用X光衍射法测本发明方法制出的高硅沸石的晶体结构，并与ZSM—5沸石(南开大学生产)相比较，结果见表1。

由表1可见，用本发明方法制出的含稀土的高硅沸石具有ZSM—5沸石族的X光衍射谱图，故它具有ZSM—5沸石族的五元环晶体结构。

实 例 10

按沸石： $(\text{NH})_2\text{SO}_4$ ： H_2O 为1：1：20的重量比，分别将高硅沸石A~G、ZSM—5沸石与酸铵溶液混合均匀，90℃下进行半小时离子交换反应，过滤，再重复离子交换和过滤一次，洗涤，110℃干燥，550℃焙烧2小时，即得氢型高硅沸石A~G和氢型ZSM—5沸石。

用重量吸附仪来测定上述含稀土的氢型高硅沸石A~G和氢型ZSM—5沸石及REZSM—5沸石*对正己烷和环己烷的吸附性能，结果见表3。

从表中可见，含稀土的氢型高硅沸石A~G与氢型ZSM—5沸石和稀土交换后得到的REZSM—5沸石对正己烷的吸附基本相同，但氢型沸石A~G对环己烷的吸附量明显低于氢型ZSM—5和REZSM—5沸石，这表明本发明制备的含稀土的高硅沸石的孔道大小与氢型ZSM—5和稀土交换得到的REZSM—5沸石孔道大小有明显不同，本发明制出的高硅沸石的孔道较现有技术制备的ZSM—5沸石的孔道更狭窄。

*REZSM—5沸石的制备方法为：取一定量的ZSM—5沸石与氯化稀土溶液按沸石： RECl_3 ： H_2O 为1：0.5：20的重量比混合均匀，在90℃下进行离子交换反应1小时，过滤，再重复上述离子交换和过滤一次，洗涤，110~120℃干燥，550℃焙烧2小时，即得稀土离换的ZSM—5沸石记为REZSM—5沸石。

表 3

氢型沸石	吸附量(毫克/克)		正己烷吸附量
	正己烷	环己烷	环己烷吸附量
A	104.2	15.1	6.90
B	103.5	14.2	7.29
C	101.7	14.6	6.96
D	102.9	13.7	7.51
E	100.8	14.8	6.81
F	102.5	15.0	6.83
G	105.1	15.6	6.74
氢型ZSM-5	103.5	32.3	3.2
REZSM-5	102.7	31.8	3.3

注：正己烷的动力学直径为0.43nm。环己烷的动力学直径为0.61nm。

实 例 11

将氢型沸石A和氢型ZSM-5经800℃，100℃水蒸汽老化处理4小时后，用氮吸附差热法测老化前后沸石的酸性变化，并且在脉冲微反装置上进行正十四烷的裂化反应，来评价老化前后沸石对酸催化反应的催化活性的变化。结果见表4反应条件为：反应温

度480℃，沸石装量0.1克，进样量0.3 μl。

从表中可看到，给老化处理后，含稀土高硅沸石的总酸量和强酸量的保留量较高，其活性稳定性也较好。

表 4

沸 石	氢型沸石A	氢型ZSM5
老化前酸性，毫伏		
H0	1935	1848
H2	960	1015
H5	780	920
H10	635	848
老化后酸性，毫伏		
H0	135	71
H2	41	11
H5	35	4
H10	19	3
裂化转化率，% (老化前)	100	100
裂化转化率，% (老化后)	51.3	35.0

注：H0代表吸附平衡后吸附NH₃的量，H2、H5和H10分别代表脱附2分钟、5分钟和10分钟时沸石吸附NH₃的量。

实 例 12

本发明制备的沸石用做催化剂的活性组分。

硅铝凝胶(含 SiO_2 83重%、 Al_2O_3 17重%，用分步沉淀法制得)载体分别和氢型沸石A、B、ZSM—5及REZSM—5沸石按沸石：载体为20：80的重量比混分均匀，喷雾干燥，用浓度为1重%的硫酸铵溶液(溶液温度为60℃)洗涤至微球中 Na_2O <0.15重%，120℃干燥，即分别得催化剂A'、B'、ZSM—5'和REZSM—5'。上述催化剂在800℃下经100%水蒸汽老化4小时，即得老化催化剂A''、B''、ZSM—5''和REZSM—5''。

在固定流化床催化裂化装置上，以胜利减压蜡油(馏程为197~479℃，残炭量为0.06重%)为原料油，以Y—7催化剂(齐鲁石化公司催化剂厂生产)的工业平衡剂为基础催化剂，上述催化剂为助催化剂，进行催化裂化反应，反应条件为：催化剂装量为150克基础催化剂和7.9克助催化剂，无助催化剂时基础催化剂装量为157.9克，反应温度500℃，重量空速8.0小时⁻¹，剂油比4.0。反应结果见表5，其中研究法辛烷值(RON)由色谱法测得，辛烷值桶=辛烷值×汽油产率。

从表5可见，添加助催化剂可提高转化率和汽油辛烷值，但汽油收率有所下降，其中添加含稀土高硅沸石助催化剂时，虽然转化率提高的幅度稍低于加了ZSM—5'和REZSM—5'助催化剂时增加的幅度，但汽油收率却能保持在较高的水平上，因而其汽油辛烷值桶数较高。添加经老化处理后的助催化剂时，转化率仍较无助剂时高，其中添加含稀土高硅沸石助催化剂的老化剂时汽油收率和汽油辛烷值均较无助催化剂和加了ZSM—5''及REZSM—5''助催化剂时要高。故本发明制备的含稀土高硅沸石具有良好的活性稳定性，经一定老化处理后的沸石具有较好的催化活性。

表 5

催 化 剂	产物料平衡. (重%)						转化率 重%	汽 油 辛烷值 RON	汽 油 辛烷值 桶
	H ₂ ~C ₂	C ₃ ~C ₄	汽 油	柴 油	重 油	焦炭			
Y-7	1.55	12.62	46.47	20.24	16.37	2.75	63.39	88.5	41.13
Y-7 + A'	2.70	23.30	43.63	17.11	10.18	3.08	72.71	89.9	39.22
Y-7 + B'	2.54	22.60	43.85	17.03	9.75	3.03	72.02	90.0	39.47
Y-7 + ZSM-5'	3.42	28.02	40.43	16.57	8.36	3.20	75.07	90.5	36.59
Y-7 + REZSM-5'	3.35	27.62	40.75	16.64	8.53	3.11	74.83	90.4	36.84
Y-7 + A''	1.72	18.68	47.66	17.89	11.25	2.80	70.86	89.4	42.61
Y-7 + B''	1.68	18.30	47.37	18.01	11.82	2.82	70.17	89.3	42.30
Y-7 + ZSM-5''	1.46	14.38	46.40	19.67	15.37	2.72	64.96	88.7	41.16
Y-7 + REZSM-5''	1.58	15.00	45.89	19.32	15.41	2.80	65.27	88.8	40.75